



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 92110336.0

[51]Int.Cl⁵

C01D 5/00

[43]公开日 1994年3月30日

[22]申请日 92.9.12

[71]申请人 国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所

地址 300193天津市52号信箱

[72]发明人 吕 铮 袁俊生 牛自得

王 军 冯厚军 吴国菊

赵淑华 吴汝春 王功伟

[74]专利代理机构 国家海洋局专利事务所

代理人 刘小强

C05D 1/02

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 苦卤与氯化钾制备硫酸钾的方法

[57]摘要

本发明是一种用盐田苦卤和氯化钾制备硫酸钾的方法,原料苦卤经过蒸发、冷却、浮选,再与氯化钾转化制取硫酸钾,同时副产工业盐和老卤。产品硫酸钾的质量达到进口钾肥指标,工业盐达到国家标准,老卤可作为提溴和生产六水氯化镁的原料。全部过程的钾回收率达95%以上,每产1吨硫酸钾需原料苦卤约20吨,副产盐1.9吨,老卤7.5吨。工艺过程中无任何废料排放。若采用此项技术对国内苦卤化工厂进行改造,将产生十分明显的社会经济效益。

(BJ)第1456号

权 利 要 求 书

1、本发明是一种由苦卤和氯化钾制取硫酸钾的工艺方法，其特征在于首先苦卤经蒸发冷却后制取混合钾盐和副产老卤，然后将混合钾盐与矾洗液按配比（重量）混合进行转化，再浮选分离得到粗钾镁矾和工业盐，最后将经硫酸钾母液洗涤后的软钾镁矾与氯化钾和水按配比（重量）反应得到硫酸钾。

2、根据权利要求1所述的制取硫酸钾的方法，其特征不在于混合钾盐：矾洗液（重量）=1:0.5-1.0，转化温度为20℃-80℃；软钾镁矾：氯化钾：水（重量）=1:0.1-1.0:1.0-3.0，转化温度为10℃-80℃。

3、根据权利要求1或2所述的制取硫酸钾的方法，其特征不在于混合钾盐和矾洗液的反应时间0.5-24小时；软钾镁矾和氯化钾的反应时间为0.5-24小时。

4、根据权利要求1所述的制取硫酸钾的方法，其特征不在于原料苦卤浓度的特征范围在28° Be'—35° Be'。

5、根据权利要求1所述的制取硫酸钾的方法，其特征不在于苦卤蒸发终止温度为118℃-135℃，冷却温度为25℃-80℃。

6、根据权利要求1或2所述的制取硫酸钾的方法，其特征不在于浮选流程为一级粗选、一级精选、一级扫选。

苦卤和氯化钾制备硫酸钾的方法

本发明属于无机化工技术领域，是以盐田苦卤和氯化钾为原料制取硫酸钾的工艺方法。

苦卤是一种海水制盐工业中副产的卤水，其中含有钾、镁、硫酸根、氯等无机离子。多年来，人们对其中钾盐的提取技术进行了大量的研究工作，目前以我国盐化工厂采用的兑卤蒸发法生产氯化钾工艺最为成熟。通过多年的实际生产可以看出此法仍存在着以下不足之处。首先，由于工艺过程中氯化钾的回收率低，而生产成本却较高，加之产品氯化钾的价格较低，导致许多工厂处于亏损状态。其次，在其生产过程中排出由氯化钠和硫酸镁组成的尚无工业用途的盐废渣，导致了大量的资源浪费。

本发明针对上述问题，提出以苦卤和氯化钾为原料制取硫酸钾的工艺路线，从而使产品形式变为售价较高的硫酸钾，并对苦卤中的硫酸盐和镁盐及钠盐进行了充分的利用和有效的分离，消除了盐废渣问题。

本发明是一种由苦卤和氯化钾制取硫酸钾的工艺方法，其具体方法是首先苦卤经蒸发冷却后制取混合钾盐和付产老卤，然后将混合钾盐与矾洗液按配比（重量）进行转化，再浮选分离制得粗钾镁矾和工业盐，最后，将经硫酸钾母液洗涤后的软钾镁矾与氯化钾和水按配比（重量）反应得到硫酸钾和硫酸钾母液，后者循环使用。

本发明的工艺流程及工艺条件如下：

(1) 本发明适用的原料苦卤浓度在 $28^{\circ} \text{Be}'$ — $35^{\circ} \text{Be}'$ 之间。首先将由苦卤和粗钾镁矾母液兑成的混合卤水进行蒸发升温至 118°C — 135°C ，然后冷却降温至 20°C — 80°C 之间，将浆料分离得混合钾盐和副产老卤。

(2) 将混合钾盐与回头矾洗液混合进行一段转化，其配比（重量）为：混合钾盐：矾洗液 = $1:0.5$ — 1.0 ；转化温度为 20°C — 80°C ，转化时间为 0.5 — 24 小时。

(3) 将一段转化完成料液加入浮选机内进行浮选分离，得浮选产品粗钾镁矾和尾渣工业盐以及粗钾镁矾母液。浮选流程为一级粗选、一级精选和一级扫选，浮选捕收剂为阳离子型脂肪胺类化合物，每吨钾镁矾的用量为 10 — 1000 克，浮选过程

中加入起泡剂。

(4) 将粗钾镁矾用硫酸钾母液洗涤后分离，得软钾镁矾和矾洗液，然后按软钾镁矾：氯化钾：水=1：0.1—1.0：1.0—3.0的配比（重量），在10℃—80℃的温度下进行二段转化，经0.5—24小时后即可制备硫酸钾，同时得到硫酸钾沉淀母液循环使用。

本发明的整个工艺过程中，钾盐总的回收率在95%以上，这与目前的苦卤氯化钾工艺的60—80%有大幅度的提高，并且在制得硫酸钾的同时又获得工业盐副产品和老卤。

产品硫酸钾的质量达到国际钾肥标准，氯化钾含量在50%以上，工业盐亦达到国家三级用盐指标，副产老卤可做为提取溴素和生产六水氯化镁的原料。每吨硫酸钾消耗苦卤29°Be' 20吨，氯化钾0.5吨，付产工业盐1.9吨，老卤7.5吨。

综上所述，本发明的工艺方法具有产品价值高（硫酸钾的价格为氯化钾的2倍），苦卤综合利用程度高，生产成本低，无废料等特点。如果采用本工艺方法对国内的苦卤化工厂进行改造，将会产生明显的社会效益。

实施例1：

取苦卤（29°Be'）2000克与回头矾母液520克混合进行蒸发浓缩，蒸发终止沸点控制在124℃，然后冷却至35℃。将冷却料液分离制得混合钾盐528克和老卤750克。

将前后制得的528克混合钾盐与回头的矾洗液390克混合进行一段转化反应，控制反应温度为20℃，时间达5小时后再将反应料液投入浮选机内进行浮选分离，加入胺类捕收剂0.2克和起泡剂0.3克，经一机粗选、一级精选和一级扫选，分离得到粗钾镁矾206克和191克工业盐（含氯化钠93.20%），同时得到矾母液521克。

将浮选分离得到的206克粗钾镁矾用回头母液洗涤后分离得软钾镁矾190克和矾洗液390克。将190克软钾镁矾、234克水和51克氯化钾进行二段转化反应，反应温度为60℃，控制反应时间0.5小时后分离得产品硫酸钾101克（K₂O=50.51%）和硫酸钾母液374克。

实施例2:

取32° Be' 苦卤2000克与回头矾母液772克混合后进行蒸发浓缩,蒸发终止温度为132℃。将蒸发完成液冷却至60℃后分离,制得混合钾盐620克和老卤1002克。

将蒸发冷却制得的620克混合钾盐与回头矾洗液582克在60℃温度下进行一段转化反应,控制0.5小时后转化浆料加入浮选机中进行浮选分离。加入脂肪胺类捕收剂0.3克,起泡剂0.5克,经一级粗选、一级精选和一级扫选并分离得粗钾镁矾305克和工业盐125克(含氯化钠90.50%),同时制得矾母液772克。

将浮选制得的305克粗钾镁矾用561克硫酸钾母液洗涤后分离得软钾矾284克和矾洗液582克。将软钾镁矾284克、水351克和氯化钾78克混合进行二段转化反应,反应温度为10℃,控制时间达2小时后分离得硫酸钾152克($K_2O=51.01\%$),得硫酸钾母液561克。